



03 MAI 1999

FR99/692

# BREVET D'INVENTION

CERTIFICAT D'UTILITÉ - CERTIFICAT D'ADDITION

COPIE OFFICIELLE

REC'D 18 MAY 1999

WIPO PCT

Le Directeur général de l'Institut national de la propriété industrielle certifie que le document ci-annexé est la copie certifiée conforme d'une demande de titre de propriété industrielle déposée à l'Institut.

Fait à Paris, le 25 MARS 1999

Pour le Directeur général de l'Institut  
national de la propriété industrielle  
Le Chef du Département des brevets

Martine PLANCHE

INSTITUT  
NATIONAL DE  
LA PROPRIÉTÉ  
INDUSTRIELLE

SIEGE  
26 bis, rue de Saint Petersburg  
75800 PARIS Cédex 08  
Téléphone : 01 53 04 53 04  
Télécopie : 01 42 93 59 30

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

**REQUÊTE EN DÉLIVRANCE**

Confirmation d'un dépôt par télécopie ☐

Cet imprimé est à remplir à l'encre noire en lettres capitales

26 bis, rue de Saint Pétersbourg  
75800 Paris Cedex 08  
Téléphone : 01 53 04 53 04 Télécopie : 01 42 93 59 30

Réservé à l'INPI

DATE DE REMISE DES PIÈCES  
N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL  
DÉPARTEMENT DE DÉPÔT  
DATE DE DÉPÔT

27.MAR1998  
98 03824-  
75 27/3/98

1 NOM ET ADRESSE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE  
À QUI LA CORRESPONDANCE DOIT ÊTRE ADRESSÉE

CABINET PLASSERAUD  
84, rue d'Amsterdam  
75440 PARIS CEDEX 09

n° du pouvoir permanent références du correspondant téléphone  
JMG/CP-980023 44 63 41 11

2 DEMANDE Nature du titre de propriété industrielle

☒ brevet d'invention ☐ demande divisionnaire

☐ certificat d'utilité ☐ transformation d'une demande de brevet européen

☐ demande initiale  
☐ brevet d'invention

☐ certificat d'utilité n° date

Établissement du rapport de recherche

☐ diffère ☒ immédiat

Le demandeur, personne physique, requiert le paiement échelonné de la redevance ☐ oui ☐ non

Titre de l'invention (200 caractères maximum)

Réceptient en matière à effet barrière et procédé et appareil pour sa fabrication.

3 DEMANDEUR (S) n° SIREN code APE-NAF

Norm et prénoms (souligner le nom patronymique) ou dénomination

SIDEL

Forme juridique

Société Anonyme

Nationalité (s) Française

Adresse (s) complète (s)

Avenue de la Patrouille de France  
76930 OCTEVILLE-SUR-MER

Pays

FR.

En cas d'insuffisance de place, poursuivre sur papier libre ☐

4 INVENTEUR (S) Les inventeurs sont les demandeurs ☐ oui ☒ non Si la réponse est non, fournir une désignation séparée

5 RÉDUCTION DU TAUX DES REDEVANCES ☐ requise pour la 1ère fois ☐ requise antérieurement au dépôt : joindre copie de la décision d'admission

6 DÉCLARATION DE PRIORITÉ OU REQUÊTE DU BÉNÉFICE DE LA DATE DE DÉPÔT D'UNE DEMANDE ANTÉRIEURE

pays d'origine

numéro

date de dépôt

nature de la demande

7 DIVISIONS antérieures à la présente demande n°

date

n°

date

8 SIGNATURE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE  
(nom et qualité du signataire - n° d'inscription)

CABINET PLASSERAUD  
Par Procuration  
J.M. GORREE (92-1102)

SIGNATURE DU PRÉPOSÉ À LA RÉCEPTION SIGNATURE APRÈS ENREGISTREMENT DE LA DEMANDE À L'INPI



# BREVET D'INVENTION, CERTIFICAT D'UTILITÉ

## DÉSIGNATION DE L'INVENTEUR

(si le demandeur n'est pas l'inventeur ou l'unique inventeur)

DIVISION ADMINISTRATIVE DES BREVETS

26bis, rue de Saint-Petersbourg  
75800 Paris Cédex 08

Tél. : 01 53 04 53 04 - Télécopie : 01 42 93 59 30

N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL

9803824

TITRE DE L'INVENTION : Récipient en matière à effet barrière et procédé  
et appareil pour sa fabrication

LE(S) SOUSSIGNÉ(S) SIDEL

ayant pour mandataire : CABINET PLASSERAUD  
84, rue d'Amsterdam  
75440 PARIS CEDEX 09

DÉSIGNE(NT) EN TANT QU'INVENTEUR(S) (indiquer nom, prénoms, adresse et souligner le nom patronymique) :

DARRAS

David

56, rue Clément Marical  
76600 LE HAVRE

RIUS

Jean-Michel

23, rue du Gal de Gaulle  
76133 MANEGLISE

CHOLLET

Patrick

5 Impasse du Penker  
22300 LANNION

BOUTROY née ELASSALI

Naïma

7 Chemin de Bringwiller  
LANDRELLEC  
22560 PLEUMEUR-BODOU

BELDI

Nasser

115, rue Saint-Guirec  
PLOUMANACH  
22700 PERROS-GUIREC

OGE

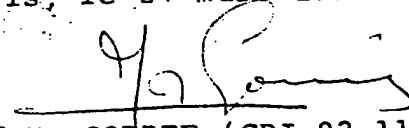
Fabrice

7, rue Albert Schweitzer  
22300 LANNION

NOTA : A titre exceptionnel, le nom de l'inventeur peut être suivi de celui de la société à laquelle il appartient (société d'appartenance) lorsque celle-ci est différente de la société déposante ou titulaire.

Date et signature (s) du (des) demandeur (s) ou du mandataire

Paris, le 27 mars 1998

  
J.M. GORREE (CPI 92-1102)

# DOCUMENT COMPORTANT DES MODIFICATIONS

PAGE(S) DE LA DESCRIPTION OU DES REVENDI- CATIONS OU PLANCHE(S) DE DESSIN			R.M.*	DATE DE LA CORRESPONDANCE	TAMPON DATEUR DU CORRECTEUR
Modifiée(s)	Supprimée(s)	Ajoutée(s)			
11 à 18				18/5/1998	BC - 12 JUIN 1998
22, 23, 24			X	18/5/1998	BC - 12 JUIN 1998

Un changement apporté à la rédaction des revendications d'origine, sauf si celui-ci découle des dispositions de l'article 28 du décret du 19 septembre 1979, est signalé par la mention "R.M." (revendications modifiées).

Réceptient en matière à effet barrière et procédé et appareil pour sa fabrication.

La présente invention concerne les réceptients tels que bouteilles ou flacons, de constitution hétérogène en une matière à effet barrière et une matière polymère.

Les réceptients en matière polymère telle que le PET présentent l'inconvénient de ne pas être imperméables à certains gaz, notamment à l'oxygène et au gaz carbonique.

C'est ainsi que les boissons carbonatées perdent progressivement leur gaz carbonique qui migre dans l'atmosphère à travers la matière polymère : la durée de vie d'un liquide carbonaté contenu dans une bouteille en PET ne peut dépasser, commercialement, quelques semaines, ou au plus un petit nombre de mois (par exemple 4 à 6 mois).

C'est ainsi également que l'oxygène de l'atmosphère parvient, à travers la matière polymère, au contact du liquide contenu dans le réceptient et risque d'oxyder celui-ci en dégradant ses caractéristiques : la durée de vie d'une bouteille en PET remplie de bière ne peut dépasser, commercialement, quelques semaines (par exemple 2 à 5 semaines).

Il est connu d'accroître l'effet barrière propre des matières polymères constitutives des réceptients en doublant la paroi en polymère d'une couche d'une matière à effet barrière plus élevée.

On a ainsi proposé d'utiliser à cet effet des matières synthétiques en multicouche telles que celles réalisées à partir de polyamides aliphatiques et/ou de mélanges de diverses matières. Les réceptients sont alors fabriqués à partir de préformes multicouches, dans lesquelles la couche de matière à effet barrière est enchâssée entre au moins deux couches de matière polymère (par exemple en PET). Des bouteilles de bière ainsi constituée voient leur durée de vie commerciale accrue sensiblement (par exemple jusqu'à 12 semaines).

Toutefois, un inconvénient majeur de ces réceptients multi-couche réside dans le décollement des couches les unes

des autres. En outre aussi bien la fabrication de la préforme que la fabrication du récipient à partir de la préforme par soufflage ou étirage-soufflage sont complexes, nécessitent des précautions et sont coûteuses.

5 On a également proposé de traiter les récipients en matière polymère par enduction externe d'une couche d'un matériau approprié, tel que ceux dénommés PVDC ou des résines thermodurcissables. Toutefois, le gain d'effet barrière ainsi obtenu reste faible et la présence du  
10 matériau d'enduction entraîne des difficultés pour le recyclage de la matière polymère de base.

En outre, toutes les solutions connues précitées maintiennent la matière polymère (par exemple du PET) au contact du liquide, et elles n'offrent donc pas de protection contre les inconvénients engendrés par ce contact :  
15 possibilité de migration de certains constituants du polymère dans le liquide, possibilité de réaction chimique du polymère avec le liquide, transfert d'acétaldéhyde dans le liquide, etc, autant de phénomènes susceptibles d'engendrer des problèmes d'organoleptie.  
20

Il a également été proposé de déposer une couche d'un matériau à effet barrière, par exemple du carbone dur, sur une paroi en polymère par exemple en PET, en mettant en oeuvre un plasma (document US 5 041 303).

25 Le document EP 0 773 166 mentionne en outre la possibilité de former une telle couche de carbone sur la face intérieure de la paroi du récipient.

Une couche de carbone ainsi déposée permet certes de remédier à l'ensemble des inconvénients qui ont été énoncés plus haut.  
30

Toutefois, il s'agit alors d'une couche relativement épaisse de carbone dur ou carbone de type diamant ("diamond-like carbon" ou DLC). La paroi d'un récipient ainsi constitué associe donc une couche interne en carbone dur DLC, qui  
35 présente une rigidité sensible, et une couche externe en matière polymère telle que du PET, qui présente une déforma-

bilité sensible. En raison de leurs caractéristiques mécaniques différentes et incompatibles, il est fréquent que les deux couches de polymère et de carbone dur finissent par se désolidariser ou se disloquer.

5 D'une façon générale, la fabrication de récipients en matière polymère qui présentent un effet barrière par mise en oeuvre de l'une des techniques précitées est peu répandue en raison de la complexité de mise en oeuvre des différents procédés, des faibles cadences de production et  
10 des coûts importants de ces fabrications.

L'invention a essentiellement pour but de remédier simultanément à l'ensemble des problèmes ci-dessus évoqués, rencontrés avec les récipients à effet barrière amélioré actuellement connus, et de proposer un récipient offrant une  
15 protection efficace de son contenu tout en étant fabricable de façon industrielle, à l'aide de moyens peu complexes dans des conditions économiques acceptables.

A ces fins, selon un premier de ses aspects, l'invention concerne un récipient, tel que bouteille ou  
20 flacon, de constitution hétérogène en une matière à effet barrière et une matière polymère qui, étant constitué conformément à l'invention, se caractérise en ce que la matière à effet barrière consiste en un matériau carbone à tendance polymère, qui revêt un substrat en matière polymère.  
25 Le substrat est constitué par une ébauche du récipient qui possède déjà la forme finale du récipient.

Par matériau carbone à tendance polymère, on entend désigner du carbone contenant non seulement des liaisons CH et CH<sup>2</sup> déjà présentes dans le carbone dur, mais également  
30 des liaisons CH<sup>3</sup> qui sont absentes dans le carbone dur (pour fixer les idées, les proportions des liaisons CH<sup>3</sup>, CH<sup>2</sup> et CH sont respectivement de 0,40 et 60 dans le carbone dur et de 25,60 et 15 dans le carbone de type polymère, tandis que les proportions des états électroniques sp<sup>3</sup>, sp<sup>2</sup> et sp sont  
35 respectivement de 68, 30 et 2 pour le carbone dur et de 53, 45 et 2 pour le carbone de type polymère).



Le choix d'un matériau carbone à tendance polymère permet de résoudre le problème provoqué par la rigidité du carbone dur ou DLC : en effet, les matériaux carbone à tendance polymère présentent une rigidité mécanique sensiblement moins élevée que celle du carbone dur et la déformabilité d'une couche d'un tel matériau est comparable à celle d'un matériau polymère tel que le PET : une paroi de récipient constituée conformément à l'invention par un tel matériau carbone à tendance polymère adhérent à un substrat en matériau polymère tel que du PET peut donc subir les déformations courantes sans qu'il en résulte un décollement de ces deux couches.

Certes les matériaux carbone à tendance polymère possèdent, de façon inhérente à leur structure physico-chimique, un coefficient de perméabilité moléculaire inférieur à celui du carbone dur employé jusqu'ici et on pensait que l'effet barrière qu'ils procurent est moins parfait. C'est du reste une raison pour laquelle ils avaient été écartés jusqu'à présent, et que les couches à effet barrière en carbone étaient constituées en carbone dur ou DLC. Or, de façon surprenante, les essais menés avec des matériaux carbone à tendance polymère ont montré que l'effet barrière obtenu dans certaines conditions opératoires est largement suffisant dans la pratique pour le conditionnement des liquides carbonatés ou des liquides oxydables.

En tant que matériau carbone à tendance polymère, on peut utiliser du carbone amorphe de type polymère.

On peut également envisager l'emploi de nanocomposites de type carbone (ou DLN) -c'est-à-dire de composés à double réseaux mutuellement imbriqués, stabilisés et aléatoires dont l'un est un réseau de carbone à tendance polymère stabilisé par l'hydrogène ( $\alpha\text{-C:H}$ , avec jusqu'à 50% de liaisons  $\text{sp}^3$ ) et l'autre peut être un réseau de silice stabilisé par l'oxygène ( $\alpha\text{-Si:O}$ ) - et de nanocomposites de type diamant avec inclusion d'atomes de métal (ou Me-DLN).

Le revêtement de matériau carbone à tendance

polymère présente avantageusement une épaisseur inférieure à environ 3000 Å (au-delà, l'épaisseur trop importante confère à la couche carbonée une rigidité mécanique trop élevée risquant de conduire à sa rupture et/ou à son décollement), de préférence comprise entre 50 et 1500 Å.

On notera que le carbone amorphe de type polymère, bien qu'étant encore transparent dans les épaisseurs indiquées, présente une couleur ambrée, qui contribue à la protection contre les rayonnement ultraviolets (protection de la bière notamment). On a constaté que, dans certaines conditions opératoires, l'efficacité barrière aux ultraviolets de cette protection est fonction de l'épaisseur du revêtement et de façon très intéressante s'accroît fortement avec l'intensité lumineuse ambiante (facteur d'environ 8 dans l'obscurité, mais facteur d'environ 30 à la lumière du jour).

La matière polymère qui est, dans les applications pratiques, un polyéfine ou un polyester tel que du PET ou du PEN peut, en raison de la rigidité propre de la couche carbonée, voir son épaisseur réduite de façon à être juste suffisante pour supporter le revêtement en matière à effet barrière notamment lors du processus de fabrication de ce revêtement, les efforts mécaniques étant alors essentiellement supportés par le revêtement carboné. A ce sujet, on notera également que le revêtement carboné contribue à réduire la déformation de la paroi du récipient sous l'action de la pression d'un liquide gazeux, tel qu'un liquide carbonaté. Le récipient conserve donc une forme stable et son volume intérieur demeure constant : il n'en résulte aucune modification de la composition du liquide qui y est renfermé.

Bien que le revêtement en matière à effet barrière puisse être disposé à l'extérieur de l'ébauche de récipient, il est toutefois préférable que ce revêtement constitue la couche interne du récipient de façon qu'il contribue à isoler le matériau polymère et le liquide contenu dans le

réceptient : l'effet barrière est alors étendu et rend impossible une éventuelle migration de constituants du polymère dans le liquide, une éventuelle réaction chimique entre des substances du polymère et le liquide, une éventuelle migration de l'acétaldéhyde dans le liquide, etc.

On insistera ici sur le fait que le fondement de la constitution d'un réceptient conforme à l'invention repose sur l'établissement de liaisons chimiques entre les atomes de carbone superficiels du polymère qui présentent une liaison chimique disponible et les atomes du matériau carboné qui sont amenés au contact du polymère avec une liaison chimique libre, prête à se combiner avec la liaison disponible des carbones superficiels du polymère. Dans ces conditions, c'est par une liaison chimique, extrêmement puissante donc, que le revêtement en matériau carboné est lié au polymère ; le matériau carboné ayant en outre la tendance polymère explicitée précédemment, la liaison chimique puissante s'accompagne toutefois d'une relative aptitude à la déformabilité du revêtement carboné, ces deux caractéristiques conjointes conduisant à une structure qui ne présente plus les inconvénients (décollage des couches notamment) des réceptients antérieurs en carbone dur ou DLC.

Pour déposer le revêtement carboné avec des atomes de carbone présentant une liaison chimique libre prête à se lier avec celle d'un atome de carbone superficiel en polymère, on peut mettre en oeuvre un procédé de dépôt par plasma.

Ainsi, selon un deuxième de ses aspects, l'invention propose un procédé pour la formation d'un revêtement en un matériau carbone à tendance polymère sur un substrat en matière polymère possédant la conformation d'un réceptient à obtenir, tel que bouteille ou flacon, par mise en oeuvre d'un plasma avec excitation par onde électromagnétique, lequel procédé se caractérise en ce que :

- on introduit dans une enceinte une ébauche du réceptient en matière polymère formant le substrat précité,
- on injecte dans une chambre de réaction au moins un

précurseur carboné à l'état gazeux sous très faible pression inférieure à 10 mbar, le précurseur étant choisi parmi les alcanes, les alcènes, les alcynes, les aromatiques ou une combinaison de certains de ceux-ci,

- 5 - on établit dans la chambre de réaction une excitation électromagnétique micro-onde dans le domaine UHF, ce grâce à quoi on provoque un plasma micro-onde dans la chambre de réaction entraînant le dépôt du matériau à effet barrière sur la surface du récipient tournée vers la chambre
- 10 de réaction.

Dans un premier mode possible de mise en oeuvre, l'ébauche de récipient en matière polymère est fermée pendant que le précurseur carboné gazeux est injecté dans l'enceinte qui constitue alors la chambre de réaction, ce

15 grâce à quoi le revêtement carboné de type polymère est déposé sur la surface externe de l'ébauche de récipient.

Dans un second mode possible de mise en oeuvre, le précurseur carboné gazeux est introduit dans l'ébauche de récipient en matière polymère, qui constitue alors la

20 chambre de réaction, en même temps qu'on crée dans l'ébauche de récipient une dépression prononcée, ce grâce à quoi on engendre la formation d'un plasma uniquement à l'intérieur de l'ébauche et le revêtement carboné de type polymère est déposé sur la surface interne de l'ébauche de récipient ;

25 par ailleurs, pour éviter la déformation du récipient en raison du vide qui y règne, on provoque simultanément une dépression dans l'enceinte pour réduire, voire annuler le différentiel de pression entre l'intérieur et l'extérieur de l'ébauche. En outre, de préférence dans ce cas, l'enceinte

30 présente une dimension transversale voisine de celle du corps de l'ébauche de récipient, de manière à épouser étroitement l'ébauche de récipient, pour nécessiter l'emploi de moyens de mise sous vide de puissance moindre.

Grâce aux dispositions caractérisant le procédé

35 conforme à l'invention, on est en mesure de générer le dépôt d'un revêtement en matériau carbone à tendance polymère

ayant la faible épaisseur requise inférieure à 3000 Å et notamment comprise entre 50 et 1500 Å, en un temps court de l'ordre de quelques secondes et n'excédant pas la vingtaine de secondes, avec une puissance micro-onde modeste de l'ordre de quelques centaines de watts (par exemple d'environ 200 W) entraînant une densité de puissance de quelques watts par centimètres cube. Il en résulte que l'élévation correspondante de température dans le matériau polymère constituant l'ébauche de récipient et servant de substrat pour le dépôt (intérieur ou extérieur selon le cas) du revêtement carboné demeure relativement faible et inférieure à la température de transition vitreuse du polymère (environ 80°C pour le PET).

Ce sont ces conditions de formation du revêtement carboné sous l'action d'un plasma micro-onde sous faible pression (n'excédant pas quelques millibars et en pratique de l'ordre de 0,1 à 0,5 mbar) ou "plasma froid" qui conduisent à une structure carbonée à tendance polymérique, c'est-à-dire constituée par ou comportant un réseau de carbone amorphe surhydrogéné, lequel possède les caractéristiques avantageuses citées plus haut.

Outre l'obtention d'un récipient à couche à effet barrière ayant une bonne tenue mécanique sur le substrat polymère, le procédé conforme à l'invention offre par ailleurs l'avantage notable de faciliter la fabrication de récipients stériles utilisables dans les chaînes de conditionnement aseptique.

Le plasma généré au cours du processus de dépôt du revêtement carboné peut s'avérer suffisant pour obtenir un nettoyage désiré de la surface interne de l'ébauche de récipient.

Pour l'obtention d'un degré d'aseptie élevé, on peut envisager de mettre en oeuvre un agent bactéricide préalablement pulvérisé sous forme de micro-gouttelettes ou introduit sous forme vapeur, par exemple grâce à un bulleur, sur la surface interne de l'ébauche de récipient (par

exemple peroxyde d'hydrogène, acide phosphorique, vapeur d'eau, etc.) ; la génération subséquente d'un plasma dans les conditions précitées est susceptible de créer un milieu fortement réducteur (par exemple génération d'oxygène natif) qui est capable de réduire la contamination bactérienne initiale pour répondre aux exigences de stérilisation.

Pour la mise en oeuvre du procédé précédent, l'invention propose, selon une troisième de ses aspects, un appareil pour former un revêtement en un matériau carbone à tendance polymère sur un substrat en matière polymère (ébauche de récipient) possédant la conformation du récipient à obtenir, tel que bouteille ou flacon, comportant un dispositif générateur de plasma, avec une enceinte pourvue de moyens d'injection d'un précurseur gazeux et des moyens d'excitation électromagnétique, lequel appareil se caractérise en ce que les moyens d'injection du précurseur sont raccordés à un générateur d'un précurseur à l'état gazeux choisi parmi les alcanes, les alcènes, les alcynes, les aromatiques, ou une combinaison de certains d'entre eux, en ce que les moyens d'injection débouchent dans l'enceinte et sont agencés pour délivrer le précurseur gazeux sous une très faible pression inférieure à 10 mbar, et en ce que les moyens d'excitation électromagnétiques sont propres à générer des micro-ondes dans le domaine UHF.

Dans un premier mode de réalisation, l'enceinte présente des dimensions sensiblement supérieures à celles de l'ébauche de récipient à traiter et les moyens d'injection débouchent dans l'enceinte à l'extérieur de l'ébauche de récipient, ce grâce à quoi, l'ébauche de récipient étant fermée, l'appareil génère un plasma à l'extérieur de l'ébauche de récipient et c'est sur la surface externe de l'ébauche du récipient que se dépose le revêtement en matériau carbone à tendance polymère.

Dans un second mode de réalisation, les moyens d'injection du précurseur gazeux débouchent à l'intérieur de l'ébauche de récipient disposée dans l'enceinte et il est

prévu des moyens de pompage s'ouvrant dans l'ébauche de récipient et propres à engendrer dans celle-ci une dépression prononcée, ce grâce à quoi le plasma est généré à l'intérieur de l'ébauche de récipient et c'est sur la surface intérieure de l'ébauche de récipient que se dépose le revêtement en matériau carbone à tendance polymère. Pour éviter une déformation de l'ébauche en raison de la dépression régnant à l'intérieur, on crée simultanément une dépression à l'intérieur de l'enceinte pour réduire, voire annuler le différentiel de pression entre l'intérieur et l'extérieur de l'ébauche. Avantageusement alors, l'enceinte est munie d'un couvercle amovible d'obturation étanche agencé pour supporter l'injecteur des moyens d'injection du précurseur gazeux et l'orifice d'aspiration des moyens de pompage ; il comporte en outre des moyens de support propre à supporter une ébauche de récipient par le col de celle-ci en appliquant le buvant de ladite ébauche de récipient de façon étanche contre la face intérieure dudit couvercle, en entourant les susdits orifices d'aspiration et injecteur. De plus, il est souhaitable que les moyens de support soient déplaçables axialement pour amener l'ébauche de récipient contre la face intérieure du couvercle en coiffant les susdits orifices d'aspiration et injecteur préalablement au dépôt du revêtement ou en écarter le récipient achevé après le dépôt du revêtement.

De préférence, pour faciliter l'emploi des moyens de pompage et éviter d'avoir recours à des moyens surdimensionnés, l'enceinte présente une dimension transversale voisine de celle du corps de l'ébauche de récipient.

Grâce aux dispositions conformes à l'invention, en particulier grâce aux durées réduites de traitement, on est en mesure de mettre en oeuvre industriellement un processus de fabrication d'un récipient à couche à effet barrière qui permette de produire de tels récipients à une cadence compatible avec les exigences actuelles du conditionnement des liquides.

L'invention sera mieux comprise à la lecture de la description détaillée qui suit de certains modes de réalisation donnés uniquement à titre d'exemples non limitatifs. Dans cette description, on se réfère aux dessins annexés sur lesquels :

5       - les figures 1 à 3 illustrent de façon schématique, en coupe, respectivement trois modes de réalisation d'un appareil permettant de constituer un récipient comportant une couche de matériau à effet barrière conformément à l'invention, et

10       - la figure 4 est une vue en coupe d'un exemple de réalisation préféré de l'appareil de la figure 1 agencé en vue de la formation d'une couche de matériau à effet barrière située à l'intérieur du récipient.

15       En se reportant tout d'abord à la figure 1, l'appareil comprend une cavité 1, à parois conductrices, par exemple métalliques, qui est dimensionnée en fonction de l'objet à traiter et du mode de couplage recherché et qui renferme une enceinte 2 définie par des parois 3 en un matériau transparent pour les micro-ondes électromagnétiques, par exemple en quartz.

20       L'enceinte 2 est fermée par exemple en haut par un couvercle amovible 4 permettant la mise en place de l'objet à traiter dans l'enceinte et son enlèvement après traitement.

25       Pour qu'un vide puisse y être engendré, l'enceinte 2 est raccordée à des moyens de pompage externes (non représentés) par l'intermédiaire d'au moins un raccord: sur la figure 1, deux raccords 5 sont prévus respectivement dans le fond et dans le couvercle 4 (pompage symbolisé par les flèches 6).

30       Pour l'injection d'au moins un précurseur gazeux dans l'enceinte 2, il est prévu au moins un injecteur 7 raccordé à au moins un générateur de précurseur gazeux ou liquide (non montré), tel qu'un réservoir, un mélangeur ou

35       un bulleur. L'injecteur 7 traverse le couvercle auquel il



est fixé, par exemple en s'étendant coaxialement dans le raccord 5 des moyens de pompage.

5 La cavité 1 est connectée à un générateur de micro-ondes électromagnétiques (non représenté) par un guide d'onde 8 qui s'étend radialement par rapport à la paroi latérale de la cavité 1. Ce guide d'onde est muni de moyens de réglage, par exemple des vis plongeantes 12, permettant l'accord de la cavité. A l'opposé (diamétralement opposé si la cavité est cylindrique de révolution comme c'est en pratique le cas) s'étend un tronçon de guide d'onde 9 pourvu d'un piston d'accord 10 mobile axialement qui constitue un dispositif de court-circuit transversal.

15 Enfin, dans la cavité 1 sont disposées respectivement en haut et en bas deux plaques annulaires 11 entourant l'enceinte 2 et constituant des courts-circuits longitudinaux pour les micro-ondes.

20 Dans le cas où l'on cherche à déposer du carbone sur le substrat en matière polymère, c'est-à-dire sur la paroi de l'ébauche de récipient en matière polymère, le précurseur gazeux peut être choisi parmi les alcanes (par exemple le méthane), les alcènes, les alcynes (par exemple l'acétylène) et les aromatiques.

25 La pression au sein de la chambre de réaction (constituée soit par l'enceinte, soit par l'ébauche de récipient comme cela sera expliqué ultérieurement) doit être faible, de préférence inférieure à environ 10 mbar, en pratique de l'ordre de 0,1 à 0,5 mbar.

30 En outre, il est indispensable que l'échauffement subi par la matière polymère du substrat reste suffisamment faible pour que ne soit pas atteinte la température de transition vitreuse du polymère (qui par exemple est de l'ordre de 80°C pour le PET). Il est donc nécessaire de mettre en oeuvre, pour la réaction de dépôt, une puissance micro-onde peu importante, par exemple de quelques centaines de watts au maximum avec des micro-ondes de la gamme UHF  
35 (par exemple de l'ordre de 2,45 GHz).

Compte tenu des conditions de dépôt, notamment de la faible température de dépôt du carbone, on obtient un carbone amorphe fortement hydrogéné, contenant non seulement des radicaux CH et CH<sup>2</sup>, mais aussi une fraction notable de radicaux CH<sup>3</sup>. Il s'agit donc d'un carbone à caractère polymère ou carbone "mou", qui présente une rigidité moins élevée que le carbone dur ou DLC. Cette couche de carbone à caractère polymère présente donc une capacité de déformation qui la rend apte à accompagner tant soit peu les déformations du polymère constitutif du substrat. Il en résulte donc un meilleur couplage mécanique du substrat polymère et du carbone et les risques de décollement se trouvent ainsi fortement réduits, voire éliminés.

Toutefois, il faut bien comprendre que, bien que présentant une rigidité moins élevée que le carbone dur ou DLC, le carbone à caractère polymère ou carbone "mou" conserve lui aussi une sensible rigidité qui, en tout état de cause, est sensiblement supérieure à celle du polymère constitutif du substrat. Ainsi il devient envisageable d'attribuer à la couche de carbone la fonction de conférer la majeure partie de la rigidité intrinsèque du récipient achevé ; le substrat en polymère recueille alors essentiellement la fonction de servir de support pour le dépôt du carbone et peut être déchargé d'une grande partie de la fonction de résistance mécanique au sein du récipient achevé. On peut alors réduire, dans des proportions notables, l'épaisseur du substrat en polymère et donc la quantité de polymère entrant dans la fabrication de chaque récipient.

Par ailleurs, la présence de la couche de carbone renforce la résistance mécanique du récipient et, de ce fait, réduit, voire supprime la capacité de déformation d'un récipient rempli d'un liquide fortement carbonaté : la forme et donc le volume du récipient restent stables et on évite ainsi un dégazage partiel du liquide.

Bien entendu, les avantages qui viennent d'être

mentionnés accompagnent celui, fondamental, indiqué précédemment et qui est recherché au premier degré, qui consiste en l'obtention d'un effet barrière s'opposant notamment aux échanges gazeux entre le liquide contenu dans le récipient et l'atmosphère.

Enfin, grâce aux moyens mis en oeuvre conformément à l'invention, on peut réaliser une vitesse de dépôt de plusieurs centaines d'angströms par seconde et obtenir des temps de traitement de l'ordre de quelques secondes qui sont alors tout-à-fait compatibles avec des processus de fabrication industrielle.

Bien entendu, d'autres modes de réalisation d'appareil peuvent être envisagés pour générer le plasma propre au dépôt de la couche de carbone à tendance polymère recherchée dans le cadre de la présente invention.

Ainsi, à la figure 2, en conservant le même agencement de la cavité 1 et de l'enceinte 2 (les mêmes références numériques sont conservées pour désigner les organes identiques à ceux de la figure 1), l'excitation micro-onde est ici obtenue à partir d'une antenne 13 qui pénètre radialement dans la cavité 1 à travers la paroi latérale de celle-ci et qui est raccordée par un conducteur coaxial 14 à un guide d'onde 15 en mode transversal.

La figure 3 illustre un autre mode de réalisation à micro-onde axiale à partir d'une antenne 13 qui est montée dans le fond de la cavité 1, sensiblement transversalement audit fond et approximativement coaxialement à l'enceinte 2. Le court-circuit longitudinal est procuré ici par la seule plaque annulaire supérieure 11, tandis qu'un seul orifice de pompe 5 est prévu dans l'enceinte 2.

Les divers modes de réalisation d'appareil qui viennent d'être exposés permettent le dépôt du matériau carboné sur la face externe de l'ébauche de récipient en matière polymère : l'enceinte 2 présente alors un volume notablement plus grand que celui de l'ébauche de récipient afin que le plasma puisse se développer, l'ébauche de

réceptient étant mise en place bouchée pour éviter un dépôt intérieur.

5           Toutefois, comme cela a été indiqué précédemment, une couche externe de matériau carboné ne procure qu'un effet barrière partiel, qui ne permet pas d'entraver les interactions entre le polymère du substrat et le contenu liquide.

10           L'obtention d'un effet barrière total ne peut donc être procuré que par une couche à effet barrière disposé sur le substrat intérieurement au réceptient. Le dépôt d'une telle couche intérieure nécessite un aménagement de l'appareil de traitement.

15           A la figure 4 est représentée une variante de l'appareil de la figure 1 agencé pour le dépôt d'une couche carbonée interne. L'enceinte 2 possède de préférence une conformation telle que sa dimension transversale ou diamétrale soit peu supérieure à celle de l'ébauche de réceptient à traiter, pour faciliter la mise sous vide de l'enceinte décrite ci-après. Pour éviter une déformation de l'ébauche  
20           en raison de la dépression régnant à l'intérieur, on crée simultanément une dépression à l'intérieur de l'enceinte pour réduire, voire annuler le différentiel de pression entre l'intérieur et l'extérieur de l'ébauche.

25           Le couvercle 4, qui est mobile verticalement (double flèche 16) pour permettre la mise en place de l'ébauche de réceptient et l'extraction du réceptient traité, est traversé par un bras vertical 17 de support de l'ébauche de réceptient 18 ; ce bras est mobile verticalement (double flèche 19) et éventuellement rotatif.

30           Le couvercle 4 comporte une garniture intérieure munie d'un passage axial 21 dans lequel ou en regard duquel débouche l'injecteur 7 de précurseur gazeux. A son extrémité inférieure, le passage axial 21 est conformé en siège 22 propre à recevoir de façon sensiblement étanche le buvant 23  
35           du goulot de l'ébauche de réceptient 18 en vue d'un positionnement axial précis de l'ébauche de réceptient. La garniture

20 comporte en outre une ouverture annulaire, traversée par le susdit bras de support 17, avec laquelle communique le passage central 22 ; cette ouverture forme l'orifice 5 d'aspiration en direction des moyens de pompage pour l'établissement du vide. Pour assurer les conditions propres à l'établissement du plasma dans l'ébauche de récipient seul, on établit dans celle-ci une dépression prononcée, en même temps qu'on crée dans l'enceinte la dépression de compensation susmentionnée.

Grâce à cet agencement, on est en mesure de créer un plasma dans l'ébauche de récipient qui constitue ainsi la chambre à réaction elle-même, ce qui permet un dépôt interne du matériau carboné.

A titre d'exemple, on a mis en oeuvre l'appareil de la figure 4 en utilisant l'acétylène en tant que précurseur gazeux introduit dans le goulot de l'ébauche de récipient par un injecteur de 4 mm de diamètre, avec un débit de 80 sccm et sous une pression de 0,25 mbar. La pression résiduelle à l'intérieur de l'ébauche est de l'ordre de 0,2 mbar et on a constaté qu'une pression résiduelle de 50 mbar à l'intérieur de l'enceinte s'avérait suffisante pour empêcher la déformation de l'ébauche dans ces conditions. L'excitation est procurée par des micro-ondes du domaine UHF ayant une fréquence de 2,45 GHz (soit une longueur d'onde  $\lambda = 12$  cm dans le vide) ; la puissance micro-ondes est de l'ordre de 180 W, ce qui assure que le substrat en PET de l'ébauche de récipient restera à une température inférieure à celle de la transition vitreuse. Dans ces conditions, on a pu effectuer un dépôt de carbone avec une vitesse de croissance de l'ordre de 250 Å/s, c'est-à-dire obtenir une couche ayant une épaisseur de l'ordre de 1500 Å en un temps d'environ 6 secondes.

La mise en oeuvre d'un plasma dans le processus de fabrication du récipient permet, selon les conditions de traitement (durée notamment), d'envisager la réalisation, de façon simple, d'un traitement de nettoyage ou d'aseptie

(stérilisation) de l'intérieur du récipient dans les installations effectuant en ligne la fabrication du récipient, le remplissage et le bouchage en milieu aseptique.

5 Le plasma généré au cours du dépôt de la couche carbonée peut s'avérer suffisant pour obtenir un nettoyage de premier degré de la surface interne de l'ébauche.

10 Pour un traitement d'un niveau plus poussé, un simple plasma d'oxygène crée des espèces réactives, par exemple des métastables, de l'oxygène atomique ou moléculaire, qui sont capables, sous l'action de leurs énergies propres, de réduire la contamination bactérienne initiale dans une proportion suffisante pour répondre au critère de sanitation.

15 Ces traitements s'effectuent dans des temps inférieurs à la dizaine de secondes qui sont compatibles avec des installations industrielles.

20 Pour l'obtention d'une stérilisation de haut degré, on doit avoir recours à un agent bactéricide tel que le peroxyde d'hydrogène  $H_2O_2$  sur lequel, après un temps de contact prédéterminé avec l'ébauche, on fait agir un plasma d'oxygène : les phénomènes physico-chimiques engendrés par le plasma dans le mélange peroxyde d'hydrogène-oxygène engendrent les espèces réactives mentionnées et autres qui sont fortement réductrices et peuvent avoir un fort pouvoir  
25 bactéricide.

Le traitement par plasma peut également être envisagé comme technique d'élimination d'un agent bactéricide tel que l'acide phosphorique qui est réducteur.

30 On peut ici souligner que, indépendamment de sa fonction bactéricide, le peroxyde d'hydrogène se comporte comme créateur de radicaux libres parmi les atomes de carbone du polymère qui sont présents à la surface du substrat : il en résulte à la surface du polymère un accroissement du nombre des radicaux libres prêts à accueillir  
35 des atomes de carbone déposés en surface, et donc un renforcement des liaisons chimiques établies entre le

- 5 polymère et le carbone déposé à sa surface. Il peut donc être envisagé de faire précéder le dépôt en atmosphère plasma de la couche carbonée par une pulvérisation de peroxyde d'hydrogène sur la surface du substrat soumise ensuite à un plasma d'oxygène afin d'obtenir une meilleure adhérence de la couche de carbone au polymère.

## REVENDICATIONS

- 5           1. Récipient, tel que bouteille ou flacon, de constitution hétérogène en une matière à effet barrière et une matière polymère, caractérisé en ce que la matière à effet barrière consiste en un matériau carbone à tendance polymère, qui revêt un substrat en matière polymère.
2. Récipient selon la revendication 1, caractérisé en ce que la matière à effet barrière est du carbone amorphe de type polymère.
- 10           3. Récipient selon la revendication 1, caractérisé en ce que la matière à effet barrière est un nanocomposite de type carbone à tendance polymère.
4. Récipient selon la revendication 1, caractérisé en ce que la matière à effet barrière est un nanocomposite de type carbone à tendance polymère avec inclusion d'atomes de métal.
- 15           5. Récipient selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que le revêtement en matière à effet barrière possède une épaisseur inférieure à environ 3000 Å.
- 20           6. Récipient selon la revendication 5, caractérisé en ce que le revêtement en matière à effet barrière possède une épaisseur comprise entre 50 et 1500 Å.
7. Récipient selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que le substrat en matière polymère possède une épaisseur juste suffisante pour qu'il soit propre à supporter le revêtement en matière à effet barrière.
- 25           8. Récipient selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que la matière polymère est un polyoléfine, ou un polyester notamment du PET ou du PEN.
- 30           9. Récipient selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que le revêtement en matière à effet barrière est disposé sur le substrat à l'intérieur du récipient.
- 35



10. Récipient selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, caractérisé en ce que le revêtement en matière à effet barrière est disposé sur le substrat à l'extérieur du récipient.

- 5           11. Procédé pour la formation d'un revêtement en un matériau carbone à tendance polymère sur un substrat en matière polymère possédant la conformation d'un récipient à obtenir, tel que bouteille ou flacon, par mise en oeuvre d'un plasma avec excitation par onde électromagnétique, caractérisé en ce que :
- 10           - on introduit dans une enceinte (2), dans laquelle a été créé un vide poussé, une ébauche du récipient (18) constituée en matière polymère formant le substrat précité,
- 15           - on injecte dans une chambre de réaction (2, 18) au moins un précurseur carboné à l'état gazeux sous très faible pression, le précurseur étant choisi parmi les alcanes, les alcènes, les alcynes, les aromatiques ou une combinaison de certains de ceux-ci et
- 20           - on établit simultanément dans la chambre de réaction une excitation électromagnétique micro-onde dans le domaine UHF avec une puissance relativement faible propre à engendrer un plasma dans des conditions de température qui, d'une part, maintienne le polymère à une température
- 25           inférieure à celle de la transition vitreuse et qui, d'autre part, provoque le dépôt d'une matière carbone surhydrogénée ayant une tendance polymère.

30           12. Procédé selon la revendication 11, caractérisé en ce que l'ébauche de récipient (18) en matière polymère est fermée pendant que le précurseur carboné gazeux est injecté dans l'enceinte (2) à l'extérieur de l'ébauche, le volume compris entre l'enceinte et l'extérieur de l'ébauche constituant la chambre de réaction, ce grâce à quoi le revêtement en matière carbone de type polymère est formé sur

35           la surface externe de l'ébauche de récipient.

13. Procédé selon la revendication 11, caractérisé

en ce que le précurseur carboné gazeux est introduit dans l'ébauche de récipient (18) en matière polymère qui constitue alors la chambre de réaction, en même temps qu'on crée dans l'ébauche de récipient une dépression prononcée, ce grâce à quoi le plasma se forme uniquement à l'intérieur de l'ébauche et le revêtement en matière carbone de type polymère est déposé sur la surface interne de l'ébauche de récipient, et on crée simultanément une dépression dans l'enceinte pour réduire, voire annuler le différentiel de pression entre l'intérieur et l'extérieur de l'ébauche.

14. Procédé selon la revendication 13, caractérisé en ce que l'enceinte (2) présente une dimension transversale voisine de celle du corps de l'ébauche de récipient (18), de manière à épouser étroitement l'ébauche de récipient, afin de faciliter la formation du vide dans l'enceinte.

15. Procédé selon l'une quelconque des revendications 11 à 14, caractérisé en ce que le précurseur gazeux est injecté sous une pression inférieure à 1 mbar.

16. Procédé selon l'une quelconque des revendications 13 à 15, caractérisé en ce qu'avant la formation du revêtement intérieur en matière carbone à tendance polymère, on forme dans l'ébauche de récipient (18) un plasma d'oxygène propre à engendrer de l'oxygène natif, afin de nettoyer l'ébauche de récipient.

17. Procédé selon l'une quelconque des revendications 13 à 15, caractérisé en ce qu'avant la formation du revêtement intérieur en matière carbone à tendance polymère, on pulvérise dans l'ébauche de récipient (18) un agent bactéricide, puis on établit un plasma d'oxygène, ce grâce à quoi le plasma engendre la formation d'un milieu fortement réducteur propre à réduire la contamination bactérienne.

18. Appareil pour former un revêtement en un matériau carbone à tendance polymère sur un substrat en matière polymère (ébauche de récipient (18)) possédant la conformation du récipient à obtenir, tel que bouteille ou

flacon, comportant un dispositif générateur de plasma, avec une enceinte (2) pourvue de moyens (7) d'injection d'un précurseur gazeux et des moyens d'excitation électromagnétique (8-12),

5 caractérisé en ce que les moyens (7) d'injection du précurseur sont raccordés à un générateur d'un précurseur à l'état gazeux choisi parmi les alcanes, les alcènes, les alcynes, les aromatiques, ou une combinaison de certains d'entre eux, en ce que les moyens d'injection sont agencés pour délivrer  
10 le précurseur gazeux sous une très faible pression, et en ce que les moyens d'excitation électromagnétiques (8-12) sont propres à générer des micro-ondes dans le domaine UHF.

19. Appareil selon la revendication 18, caractérisé  
15 en ce que l'enceinte (2) présente des dimensions sensiblement supérieures à celles de l'ébauche de récipient (18) à traiter et en ce que les moyens d'injection débouchent dans l'enceinte (2) à l'extérieur de l'ébauche de récipient (18),

20 ce grâce à quoi, l'ébauche de récipient étant fermée, l'appareil génère un plasma à l'extérieur de l'ébauche de récipient et c'est sur la surface externe de l'ébauche du récipient que se dépose le revêtement en matériau carbone à tendance polymère.

25 20. Appareil selon la revendication 16, caractérisé en ce que les moyens (7) d'injection du précurseur gazeux débouchent à l'intérieur de l'ébauche de récipient (18) disposée dans l'enceinte (2),

en ce qu'il est prévu des moyens de pompage (6) s'ouvrant  
30 dans l'ébauche de récipient (18) et propres à engendrer dans celle-ci une dépression prononcée, ce grâce à quoi le plasma est généré à l'intérieur de l'ébauche de récipient qui constitue une chambre de réaction et c'est sur la surface intérieure de l'ébauche de récipient que se dépose  
35 le revêtement en matériau carbone à tendance polymère, et

en ce que les moyens de pompage (6) sont par ailleurs agencés pour engendrer simultanément dans l'enceinte (2) une dépression afin de réduire, voire d'annuler le différentiel de pression entre l'intérieur et l'extérieur de l'ébauche.

5           21. Appareil selon la revendication 20, caractérisé en ce que l'enceinte (2) est munie d'un couvercle amovible (4) d'obturation étanche agencé pour supporter l'injecteur (7) des moyens d'injection du précurseur gazeux et l'orifice (5) d'aspiration des moyens de pompage  
10 et en ce qu'il comporte en outre des moyens (17) de support propres à supporter une ébauche de récipient (18) par le col de celle-ci en appliquant le buvant (23) de ladite ébauche de récipient de façon étanche contre la face intérieure (22) dudit couvercle, en entourant les susdits orifices d'aspiration et l'injecteur.

15           22. Appareil selon la revendication 21, caractérisé en ce que les moyens de support (17) sont déplaçables axialement (19) pour amener l'ébauche de récipient contre la face intérieure du couvercle (4) en coiffant les susdits  
20 orifices d'aspiration et l'injecteur préalablement au dépôt du revêtement ou en écarter le récipient achevé après le dépôt du revêtement.

25           23. Appareil selon les revendications 18 à 22, caractérisé en ce que les moyens d'excitation à micro-ondes comprennent un guide d'ondes (8) raccordé radialement à une cavité (1) entourant l'enceinte (2), ladite cavité (1) étant  
pourvue de moyens (11) de court-circuit longitudinal entourant ladite enceinte et le guide d'onde étant pourvu de  
moyens (10) de court-circuit transversal.

30           24. Appareil selon l'une quelconque des revendications 20 à 23, caractérisé en ce que l'enceinte (2) présente une dimension transversale voisine de celle du corps de l'ébauche de récipient (18).

35           25. Appareil selon l'une quelconque des revendications 16 à 20, caractérisé en ce que les moyens d'excitation à micro-ondes comprennent une antenne (13) raccordée à un

guide d'onde (15) et disposée radialement dans une cavité (1) entourant l'enceinte (2), ladite cavité (1) étant pourvue de moyens de court-circuit longitudinal (11).

- 5 26. Appareil selon l'une quelconque des revendications 16 à 20, caractérisé en ce que les moyens d'excitation à micro-ondes comprennent une antenne (13) raccordée à un guide d'onde (15) et disposée coaxialement dans une cavité (1) entourant l'enceinte (2), ladite cavité (1) étant pourvue de moyens de court-circuit longitudinal (11).

L'invention sera mieux comprise à la lecture de la description détaillée qui suit de certains modes de réalisation donnés uniquement à titre d'exemples non limitatifs. Dans cette description, on se réfère aux dessins annexés sur lesquels :

5                   - les figures 1 à 3 illustrent de façon schématique, en coupe, respectivement trois modes de réalisation d'un appareil permettant de constituer un récipient comportant une couche de matériau à effet barrière conformément à  
10 l'invention, et

                  - la figure 4 est une vue en coupe d'un exemple de réalisation préféré de l'appareil de la figure 1 agencé en vue de la formation d'une couche de matériau à effet barrière située à l'intérieur du récipient.

15                   En se reportant tout d'abord à la figure 1, l'appareil comprend une cavité 1, à parois conductrices, par exemple métalliques, qui est dimensionnée en fonction de l'objet à traiter et du mode de couplage recherché et qui renferme une enceinte 2 définie par des parois 3 en un  
20 matériau transparent pour les micro-ondes électromagnétiques, par exemple en quartz.

                  L'enceinte 2 est fermée par exemple en haut par un couvercle amovible 4 permettant la mise en place de l'objet à traiter dans l'enceinte et son enlèvement après traitement.  
25

                  Pour qu'un vide puisse y être engendré, l'enceinte 2 est raccordée à des moyens de pompage externes (non représentés) par l'intermédiaire d'au moins un raccord: sur la figure 1, deux raccords 5 sont prévus respectivement dans  
30 le fond et dans le couvercle 4 (pompage symbolisé par les flèches 6).

                  Pour l'injection, de préférence sous une pression inférieure à 1mbar, d'au moins un précurseur gazeux dans l'enceinte 2, il est prévu au moins un injecteur 7 raccordé  
35 à au moins un générateur de précurseur gazeux ou liquide (non montré), tel qu'un réservoir, un mélangeur ou un

bulleur. L'injecteur 7 traverse le couvercle auquel il est fixé, par exemple en s'étendant coaxialement dans le raccord 5 des moyens de pompage.

5 La cavité 1 est connectée à un générateur de micro-ondes électromagnétiques (non représenté) par un guide d'onde 8 qui s'étend radialement par rapport à la paroi latérale de la cavité 1. Ce guide d'onde est muni de moyens de réglage, par exemple des vis plongeantes 12, permettant l'accord de la cavité. A l'opposé (diamétralement opposé si  
10 la cavité est cylindrique de révolution comme c'est en pratique le cas) s'étend un tronçon de guide d'onde 9 pourvu d'un piston d'accord 10 mobile axialement qui constitue un dispositif de court-circuit transversal.

Enfin, dans la cavité 1 sont disposées respectivement en haut et en bas deux plaques annulaires 11 entourant  
15 l'enceinte 2 et constituant des courts-circuits longitudinaux pour les micro-ondes.

Dans le cas où l'on cherche à déposer du carbone sur le substrat en matière polymère, c'est-à-dire sur la paroi  
20 de l'ébauche de récipient en matière polymère, le précurseur gazeux peut être choisi parmi les alcanes (par exemple le méthane), les alcènes, les alcynes (par exemple l'acétylène) et les aromatiques.

La pression au sein de la chambre de réaction  
25 (constituée soit par l'enceinte, soit par l'ébauche de récipient comme cela sera expliqué ultérieurement) doit être faible, de préférence inférieure à environ 10 mbar, en pratique de l'ordre de 0,1 à 0,5 mbar.

En outre, il est indispensable que l'échauffement  
30 subi par la matière polymère du substrat reste suffisamment faible pour que ne soit pas atteinte la température de transition vitreuse du polymère (qui par exemple est de l'ordre de 80°C pour le PET). Il est donc nécessaire de mettre en oeuvre, pour la réaction de dépôt, une puissance  
35 micro-onde peu importante, par exemple de quelques centaines de watts au maximum avec des micro-ondes de la gamme UHF

(par exemple de l'ordre de 2,45 GHz).

Compte tenu des conditions de dépôt, notamment de la faible température de dépôt du carbone, on obtient un carbone amorphe fortement hydrogéné, contenant non seulement des radicaux CH et CH<sup>2</sup>, mais aussi une fraction notable de radicaux CH<sup>3</sup>. Il s'agit donc d'un carbone à caractère polymère ou carbone "mou", qui présente une rigidité moins élevée que le carbone dur ou DLC. Cette couche de carbone à caractère polymère présente donc une capacité de déformation qui la rend apte à accompagner tant soit peu les déformations du polymère constitutif du substrat. Il en résulte donc un meilleur couplage mécanique du substrat polymère et du carbone et les risques de décollement se trouvent ainsi fortement réduits, voire éliminés.

Toutefois, il faut bien comprendre que, bien que présentant une rigidité moins élevée que le carbone dur ou DLC, le carbone à caractère polymère ou carbone "mou" conserve lui aussi une sensible rigidité qui, en tout état de cause, est sensiblement supérieure à celle du polymère constitutif du substrat. Ainsi il devient envisageable d'attribuer à la couche de carbone la fonction de conférer la majeure partie de la rigidité intrinsèque du récipient achevé ; le substrat en polymère recueille alors essentiellement la fonction de servir de support pour le dépôt du carbone et peut être déchargé d'une grande partie de la fonction de résistance mécanique au sein du récipient achevé. On peut alors réduire, dans des proportions notables, l'épaisseur du substrat en polymère et donc la quantité de polymère entrant dans la fabrication de chaque récipient.

Par ailleurs, la présence de la couche de carbone renforce la résistance mécanique du récipient et, de ce fait, réduit, voire supprime la capacité de déformation d'un récipient rempli d'un liquide fortement carbonaté : la forme et donc le volume du récipient restent stables et on évite ainsi un dégazage partiel du liquide.



Bien entendu, les avantages qui viennent d'être mentionnés accompagnent celui, fondamental, indiqué précédemment et qui est recherché au premier degré, qui consiste en l'obtention d'un effet barrière s'opposant notamment aux  
5 échanges gazeux entre le liquide contenu dans le récipient et l'atmosphère..

Enfin, grâce aux moyens mis en oeuvre conformément à l'invention, on peut réaliser une vitesse de dépôt de plusieurs centaines d'angströms par seconde et obtenir des  
10 temps de traitement de l'ordre de quelques secondes qui sont alors tout-à-fait compatibles avec des processus de fabrication industrielle.

Bien entendu, d'autres modes de réalisation d'appareil peuvent être envisagés pour générer le plasma propre au  
15 dépôt de la couche de carbone à tendance polymère recherchée dans le cadre de la présente invention.

Ainsi, à la figure 2, en conservant le même agencement de la cavité 1 et de l'enceinte 2 (les mêmes références numériques sont conservées pour désigner les organes  
20 identiques à ceux de la figure 1), l'excitation micro-onde est ici obtenue à partir d'une antenne 13 qui pénètre radialement dans la cavité 1 à travers la paroi latérale de celle-ci et qui est raccordée par un conducteur coaxial 14 à un guide d'onde 15 en mode transversal.

La figure 3 illustre un autre mode de réalisation à micro-onde axiale à partir d'une antenne 13 qui est montée dans le fond de la cavité 1, sensiblement transversalement audit fond et approximativement coaxialement à l'enceinte 2. Le court-circuit longitudinal est procuré ici par la seule  
25 plaque annulaire supérieure 11, tandis qu'un seul orifice de pompage 5 est prévu dans l'enceinte 2.

Les divers modes de réalisation d'appareil qui viennent d'être exposés permettent le dépôt du matériau carboné sur la face externe de l'ébauche de récipient en  
35 matière polymère : l'enceinte 2 présente alors un volume notablement plus grand que celui de l'ébauche de récipient

afin que le plasma puisse se développer, l'ébauche de récipient étant mise en place bouchée pour éviter un dépôt intérieur.

5           Toutefois, comme cela a été indiqué précédemment, une couche externe de matériau carboné ne procure qu'un effet barrière partiel, qui ne permet pas d'entraver les interactions entre le polymère du substrat et le contenu liquide.

10           L'obtention d'un effet barrière total ne peut donc être procuré que par une couche à effet barrière disposé sur le substrat intérieurement au récipient. Le dépôt d'une telle couche intérieure nécessite un aménagement de l'appareil de traitement.

15           A la figure 4 est représentée une variante de l'appareil de la figure 1 agencé pour le dépôt d'une couche carbonée interne. L'enceinte 2 possède de préférence une conformation telle que sa dimension transversale ou diamétrale soit peu supérieure à celle de l'ébauche de récipient à traiter, pour faciliter la mise sous vide de l'enceinte  
20           décrite ci-après. Pour éviter une déformation de l'ébauche en raison de la dépression régnant à l'intérieur, on crée simultanément une dépression à l'intérieur de l'enceinte pour réduire, voire annuler le différentiel de pression entre l'intérieur et l'extérieur de l'ébauche.

25           Le couvercle 4, qui est mobile verticalement (double flèche 16) pour permettre la mise en place de l'ébauche de récipient et l'extraction du récipient traité, est traversé par un bras vertical 17 de support de l'ébauche de récipient 18 ; ce bras est mobile verticalement (double flèche 19) et  
30           éventuellement rotatif.

          Le couvercle 4 comporte une garniture intérieure 20 munie d'un passage axial 21 dans lequel ou en regard duquel débouche l'injecteur 7 de précurseur gazeux. A son extrémité inférieure, le passage axial 21 est conformé en siège 22  
35           propre à recevoir de façon sensiblement étanche le buvant 23 du goulot de l'ébauche de récipient 18 en vue d'un position-

nement axial précis de l'ébauche de récipient. La garniture 20 comporte en outre une ouverture annulaire, traversée par le susdit bras de support 17, avec laquelle communique le passage central 22 ; cette ouverture forme l'orifice 5 d'aspiration en direction des moyens de pompage pour l'établissement du vide. Pour assurer les conditions propres à l'établissement du plasma dans l'ébauche de récipient seul, on établit dans celle-ci une dépression prononcée, en même temps qu'on crée dans l'enceinte la dépression de compensation susmentionnée.

Grâce à cet agencement, on est en mesure de créer un plasma dans l'ébauche de récipient qui constitue ainsi la chambre à réaction elle-même, ce qui permet un dépôt interne du matériau carboné.

A titre d'exemple, on a mis en oeuvre l'appareil de la figure 4 en utilisant l'acétylène en tant que précurseur gazeux introduit dans le goulot de l'ébauche de récipient par un injecteur de 4 mm de diamètre, avec un débit de 80 sccm et sous une pression de 0,25 mbar. La pression résiduelle à l'intérieur de l'ébauche est de l'ordre de 0,2 mbar et on a constaté qu'une pression résiduelle de 50 mbar à l'intérieur de l'enceinte s'avérait suffisante pour empêcher la déformation de l'ébauche dans ces conditions. L'excitation est procurée par des micro-ondes du domaine UHF ayant une fréquence de 2,45 GHz (soit une longueur d'onde  $\lambda = 12$  cm dans le vide) ; la puissance micro-ondes est de l'ordre de 180 W, ce qui assure que le substrat en PET de l'ébauche de récipient restera à une température inférieure à celle de la transition vitreuse. Dans ces conditions, on a pu effectuer un dépôt de carbone avec une vitesse de croissance de l'ordre de 250 Å/s, c'est-à-dire obtenir une couche ayant une épaisseur de l'ordre de 1500 Å en un temps d'environ 6 secondes.

La mise en oeuvre d'un plasma dans le processus de fabrication du récipient permet, selon les conditions de traitement (durée notamment), d'envisager la réalisation, de

façon simple, d'un traitement de nettoyage ou d'aseptie (stérilisation) de l'intérieur du récipient dans les installations effectuant en ligne la fabrication du récipient, le remplissage et le bouchage en milieu aseptique.

5           Le plasma généré au cours du dépôt de la couche carbonée peut s'avérer suffisant pour obtenir un nettoyage de premier degré de la surface interne de l'ébauche.

10           Pour un traitement d'un niveau plus poussé, un simple plasma d'oxygène crée des espèces réactives, par exemple des métastables, de l'oxygène atomique ou moléculaire, qui sont capables, sous l'action de leurs énergies propres, de réduire la contamination bactérienne initiale dans une proportion suffisante pour répondre au critère de sanitation.

15           Ces traitements s'effectuent dans des temps inférieurs à la dizaine de secondes qui sont compatibles avec des installations industrielles.

20           Pour l'obtention d'une stérilisation de haut degré, on doit avoir recours à un agent bactéricide tel que le peroxyde d'hydrogène  $H_2O_2$ , sur lequel, après un temps de contact prédéterminé avec l'ébauche, on fait agir un plasma d'oxygène : les phénomènes physico-chimiques engendrés par le plasma dans le mélange peroxyde d'hydrogène-oxygène engendrent les espèces réactives mentionnées et autres qui  
25           sont fortement réductrices et peuvent avoir un fort pouvoir bactéricide.

          Le traitement par plasma peut également être envisagé comme technique d'élimination d'un agent bactéricide tel que l'acide phosphorique qui est réducteur.

30           On peut ici souligner que, indépendamment de sa fonction bactéricide, le peroxyde d'hydrogène se comporte comme créateur de radicaux libres parmi les atomes de carbone du polymère qui sont présents à la surface du substrat : il en résulte à la surface du polymère un  
35           accroissement du nombre des radicaux libres prêts à accueillir des atomes de carbone déposés en surface, et donc un

5      renforcement des liaisons chimiques établies entre le polymère et le carbone déposé à sa surface. Il peut donc être envisagé de faire précéder le dépôt en atmosphère plasma de la couche carbonée par une pulvérisation de peroxyde d'hydrogène sur la surface du substrat soumise ensuite à un plasma d'oxygène afin d'obtenir une meilleure adhérence de la couche de carbone au polymère.

flacon, comportant un dispositif générateur de plasma, avec une enceinte (2) pourvue de moyens (7) d'injection d'un précurseur gazeux et des moyens d'excitation électromagnétique (8-12),

5 caractérisé en ce que les moyens (7) d'injection du précurseur sont raccordés à un générateur d'un précurseur à l'état gazeux choisi parmi les alcanes, les alcènes, les alcynes, les aromatiques, ou une combinaison de certains d'entre eux, en ce que les moyens d'injection sont agencés pour délivrer  
10 le précurseur gazeux sous une très faible pression, et en ce que les moyens d'excitation électromagnétiques (8-12) sont propres à générer des micro-ondes dans le domaine UHF.

15 19. Appareil selon la revendication 18, caractérisé en ce que l'enceinte (2) présente des dimensions sensiblement supérieures à celles de l'ébauche de récipient (18) à traiter et en ce que les moyens d'injection débouchent dans l'enceinte (2) à l'extérieur de l'ébauche de récipient (18),

20 ce grâce à quoi, l'ébauche de récipient étant fermée, l'appareil génère un plasma à l'extérieur de l'ébauche de récipient et c'est sur la surface externe de l'ébauche du récipient que se dépose le revêtement en matériau carbone à tendance polymère.

25 20. Appareil selon la revendication 18, caractérisé en ce que les moyens (7) d'injection du précurseur gazeux débouchent à l'intérieur de l'ébauche de récipient (18) disposée dans l'enceinte (2),

en ce qu'il est prévu des moyens de pompage (6) s'ouvrant  
30 dans l'ébauche de récipient (18) et propres à engendrer dans celle-ci une dépression prononcée, ce grâce à quoi le plasma est généré à l'intérieur de l'ébauche de récipient qui constitue une chambre de réaction et c'est sur la surface intérieure de l'ébauche de récipient que se dépose  
35 le revêtement en matériau carbone à tendance polymère, et

en ce que les moyens de pompage (6) sont par ailleurs agencés pour engendrer simultanément dans l'enceinte (2) une dépression afin de réduire, voire d'annuler le différentiel de pression entre l'intérieur et l'extérieur de l'ébauche.

5           21. Appareil selon la revendication 20, caractérisé en ce que l'enceinte (2) est munie d'un couvercle amovible (4) d'obturation étanche agencé pour supporter l'injecteur (7) des moyens d'injection du précurseur gazeux et l'orifice (5) d'aspiration des moyens de pompage

10 et en ce qu'il comporte en outre des moyens (17) de support propres à supporter une ébauche de récipient (18) par le col de celle-ci en appliquant le buvant (23) de ladite ébauche de récipient de façon étanche contre la face intérieure (22) dudit couvercle, en entourant les susdits orifices d'aspiration et l'injecteur.

15           22. Appareil selon la revendication 21, caractérisé en ce que les moyens de support (17) sont déplaçables axialement (19) pour amener l'ébauche de récipient contre la face intérieure du couvercle (4) en coiffant les susdits  
20 orifices d'aspiration et l'injecteur préalablement au dépôt du revêtement ou en écarter le récipient achevé après le dépôt du revêtement.

25           23. Appareil selon les revendications 18 à 22, caractérisé en ce que les moyens d'excitation à micro-ondes comprennent un guide d'ondes (8) raccordé radialement à une cavité (1) entourant l'enceinte (2), ladite cavité (1) étant pourvue de moyens (11) de court-circuit longitudinal entourant ladite enceinte et le guide d'onde étant pourvu de  
30 moyens (10) de court-circuit transversal.

24. Appareil selon l'une quelconque des revendications 20 à 23, caractérisé en ce que l'enceinte (2) présente une dimension transversale voisine de celle du corps de l'ébauche de récipient (18).

35           25. Appareil selon l'une quelconque des revendications 18 à 22, caractérisé en ce que les moyens d'excitation à micro-ondes comprennent une antenne (13) raccordée à un

guide d'onde (15) et disposée radialement dans une cavité (1) entourant l'enceinte (2), ladite cavité (1) étant pourvue de moyens de court-circuit longitudinal (11).

- 5 26. Appareil selon l'une quelconque des revendications 18 à 22, caractérisé en ce que les moyens d'excitation à micro-ondes comprennent une antenne (13) raccordée à un guide d'onde (15) et disposée coaxialement dans une cavité (1) entourant l'enceinte (2), ladite cavité (1) étant pourvue de moyens de court-circuit longitudinal (11).



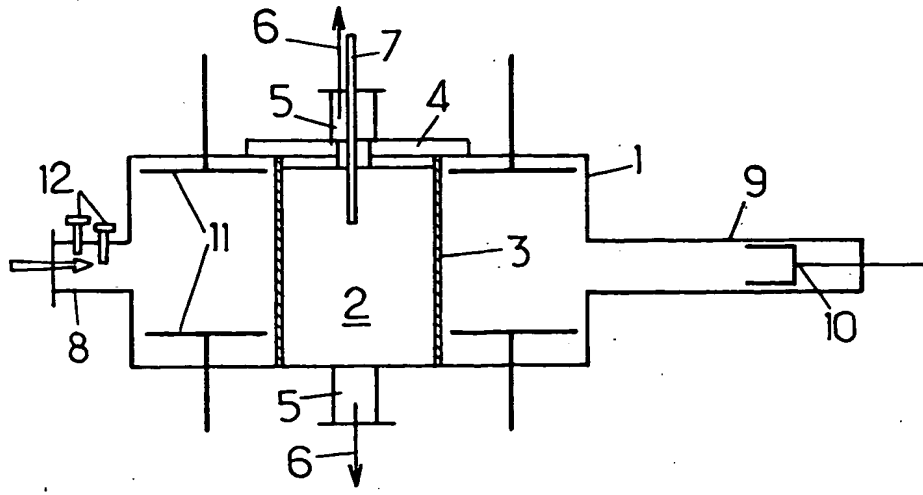


FIG.1.

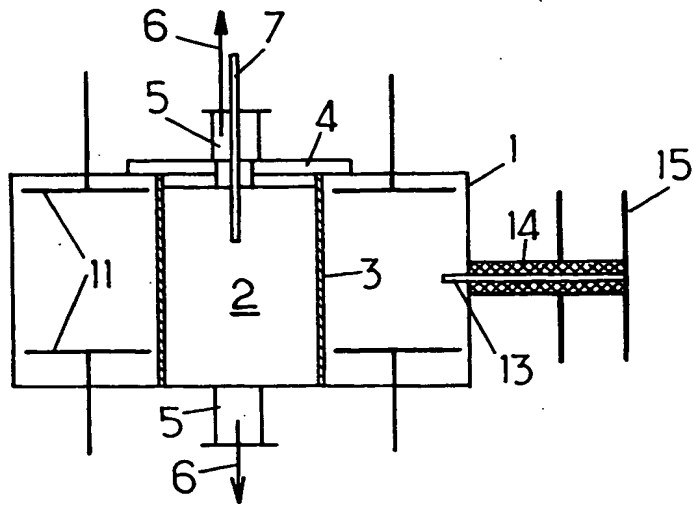
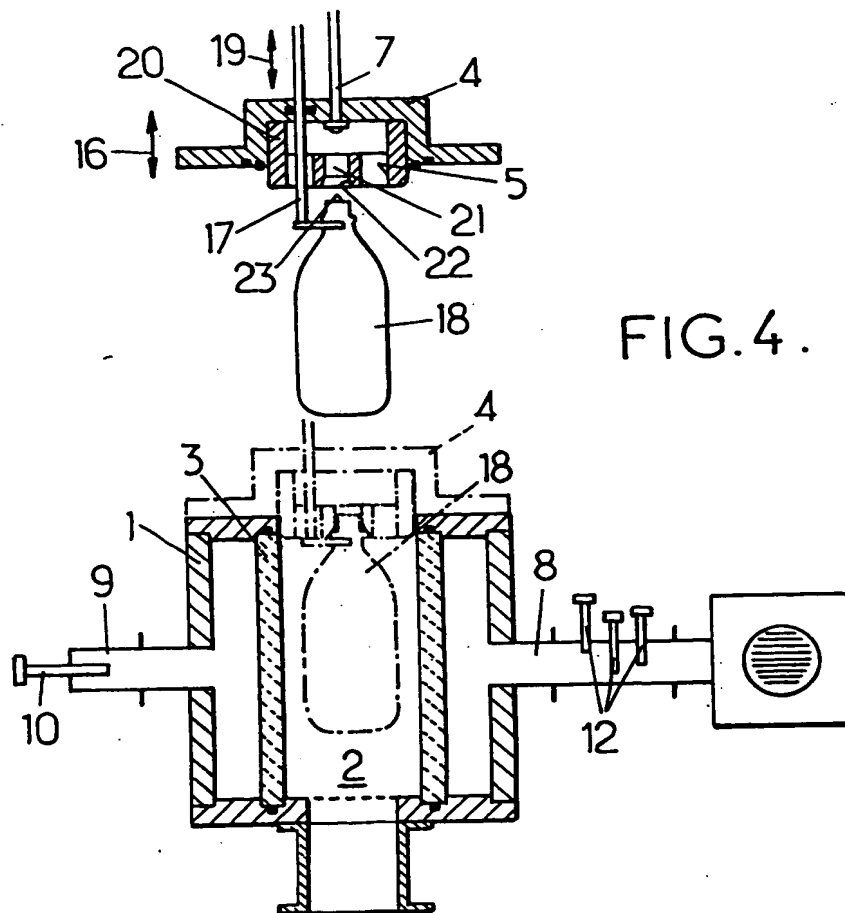
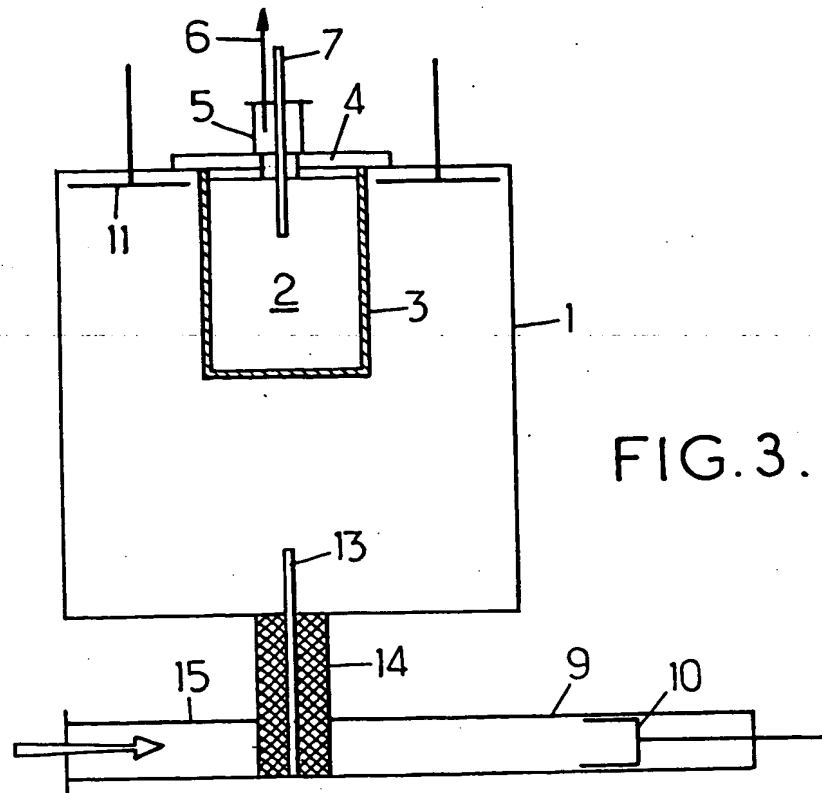


FIG.2.



# REVENDICATIONS

1. Récipient, tel que bouteille ou flacon, de constitution hétérogène en une matière à effet barrière et une matière polymère, caractérisé en ce que la matière à effet barrière comporte un matériau carbone amorphe à tendance polymère, qui revêt un substrat en matière polymère.

2. Récipient selon la revendication 1, caractérisé en ce que la matière à effet barrière est un nanocomposite à base de carbone amorphe à tendance polymère.

3. Récipient selon la revendication 2, caractérisé en ce que la matière à effet barrière est un nanocomposite à base de carbone amorphe à tendance polymère avec inclusion d'atomes de métal.

4. Récipient selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que le revêtement en matière à effet barrière possède une épaisseur inférieure à environ 3000 Å.

5. Récipient selon la revendication 4, caractérisé en ce que le revêtement en matière à effet barrière possède une épaisseur comprise entre 50 et 1500 Å.

6. Récipient selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que la matière polymère est un polyoléfine, ou un polyester notamment du PET ou du PEN.

7. Récipient selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que le revêtement en matière à effet barrière est disposé sur le substrat à l'intérieur du récipient.

8. Récipient selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, caractérisé en ce que le revêtement en matière à effet barrière est disposé sur le substrat à l'extérieur du récipient.

9. Procédé mettant en œuvre un plasma avec excitation par onde électromagnétique pour former un récipient, tel que bouteille ou flacon, de constitution

hétérogène en une matière à effet barrière et une matière polymère formant un substrat possédant la conformation dudit récipient à obtenir, caractérisé en ce qu'on revêt ladite matière polymère formant substrat avec une matière à effet barrière comportant un matériau carbone amorphe à tendance polymère en mettant en œuvre les étapes suivantes :

- on introduit dans une enceinte (2), dans laquelle a été créé un vide poussé, une ébauche du récipient (18) constituée en matière polymère formant le substrat précité,
- on injecte dans une chambre de réaction (2, 18) au moins un précurseur carboné à l'état gazeux sous très faible pression, le précurseur étant choisi parmi les alcanes, les alcènes, les alcynes, les aromatiques ou une combinaison de certains de ceux-ci et
- on établit simultanément dans la chambre de réaction une excitation électromagnétique micro-onde dans le domaine UHF avec une puissance relativement faible propre à engendrer un plasma dans des conditions de température qui, d'une part, maintienne le polymère à une température inférieure à celle de la transition vitreuse et qui, d'autre part, provoque le dépôt d'un matériau carbone amorphe à tendance polymère.

10. Procédé selon la revendication 9, caractérisé en ce que l'ébauche de récipient (18) en matière polymère est fermée pendant que le précurseur carboné gazeux est injecté dans l'enceinte (2) à l'extérieur de l'ébauche, le volume compris entre l'enceinte et l'extérieur de l'ébauche constituant la chambre de réaction, ce grâce à quoi le revêtement en matériau carbone amorphe à tendance polymère est formé sur la surface externe de l'ébauche de récipient.

11. Procédé selon la revendication 9, caractérisé en ce que le précurseur carboné gazeux est introduit dans l'ébauche de récipient (18) en matière polymère qui constitue alors la chambre de réaction, en même temps

qu'on crée dans l'ébauche de récipient une dépression prononcée, ce grâce à quoi le plasma se forme uniquement à l'intérieur de l'ébauche et le revêtement en matériau carbone amorphe à tendance polymère est déposé sur la surface interne de l'ébauche de récipient, et on crée simultanément une dépression dans l'enceinte pour réduire le différentiel de pression entre l'intérieur et l'extérieur de l'ébauche.

12. Procédé selon la revendication 11, caractérisé en ce que l'enceinte (2) présente une dimension transversale voisine de celle du corps de l'ébauche de récipient (18), de manière à épouser étroitement l'ébauche de récipient, afin de faciliter la formation du vide dans l'enceinte.

13. Procédé selon l'une quelconque des revendications 9 à 12, caractérisé en ce que le précurseur gazeux est injecté sous une pression inférieure à 1 mbar.

14. Procédé selon l'une quelconque des revendications 9 à 13, caractérisé en ce qu'avant la formation du revêtement intérieur en matériau carbone amorphe à tendance polymère, on forme dans l'ébauche de récipient (18) un plasma d'oxygène propre à engendrer de l'oxygène natif, afin de nettoyer l'ébauche de récipient.

15. Procédé selon l'une quelconque des revendications 9 à 13, caractérisé en ce qu'avant la formation du revêtement intérieur en matériau carbone amorphe à tendance polymère, on pulvérise dans l'ébauche de récipient (18) un agent bactéricide, puis on établit un plasma d'oxygène,

ce grâce à quoi le plasma engendre la formation d'un milieu fortement réducteur propre à réduire la contamination bactérienne.

16. Appareil mettant en œuvre un plasma avec excitation par onde électromagnétique pour former un récipient, tel que bouteille ou flacon, de constitution hétérogène en une matière à effet barrière et une matière

polymère formant un substrat (ébauche de récipient (18)) possédant la conformation dudit récipient à obtenir, cet appareil comportant un dispositif générateur de plasma, avec une enceinte (2) pourvue de moyens (7) d'injection d'un précurseur gazeux et des moyens d'excitation électromagnétique (8-12),

caractérisé en ce que, pour revêtir ladite matière polymère formant substrat avec une matière à effet barrière comportant un matériau carbone amorphe à tendance polymère, les moyens (7) d'injection du précurseur sont raccordés à un générateur d'un précurseur à l'état gazeux choisi parmi les alcanes, les alcènes, les alcynes, les aromatiques, ou une combinaison de certains d'entre eux, et les moyens d'injection sont agencés pour délivrer le précurseur gazeux sous une très faible pression, et les moyens d'excitation électromagnétiques (8-12) sont propres à générer des micro-ondes dans le domaine UHF.

17. Appareil selon la revendication 16, caractérisé en ce que l'enceinte (2) présente des dimensions sensiblement supérieures à celles de l'ébauche de récipient (18) à traiter et en ce que les moyens d'injection débouchent dans l'enceinte (2) à l'extérieur de l'ébauche de récipient (18), ce grâce à quoi, l'ébauche de récipient étant fermée, l'appareil génère un plasma à l'extérieur de l'ébauche de récipient et c'est sur la surface externe de l'ébauche du récipient que se dépose le revêtement en matériau carbone amorphe à tendance polymère.

18. Appareil selon la revendication 16, caractérisé en ce que les moyens (7) d'injection du précurseur gazeux débouchent à l'intérieur de l'ébauche de récipient (18) disposée dans l'enceinte (2), en ce qu'il est prévu des moyens de pompage (6) s'ouvrant dans l'ébauche de récipient (18) et propres à engendrer dans celle-ci une dépression prononcée, ce grâce à quoi le plasma est généré à l'intérieur de l'ébauche de récipient

qui constitue une chambre de réaction et c'est sur la surface intérieure de l'ébauche de récipient que se dépose le revêtement en matériau carbone amorphe à tendance polymère,

et

en ce que les moyens de pompage (6) sont par ailleurs agencés pour engendrer simultanément dans l'enceinte (2) une dépression afin de réduire le différentiel de pression entre l'intérieur et l'extérieur de l'ébauche.

19. Appareil selon la revendication 18, caractérisé en ce que l'enceinte (2) est munie d'un couvercle amovible (4) d'obturation étanche agencé pour supporter l'injecteur (7) des moyens d'injection du précurseur gazeux et l'orifice (5) d'aspiration des moyens de pompage

et en ce qu'il comporte en outre des moyens (17) de support propres à supporter une ébauche de récipient (18) par le col de celle-ci en appliquant le buvant (23) de ladite ébauche de récipient de façon étanche contre la face intérieure (22) dudit couvercle, en entourant les susdits orifices d'aspiration et l'injecteur.

22. Appareil selon la revendication 19, caractérisé en ce que les moyens de support (17) sont déplaçables axialement (19) pour amener l'ébauche de récipient contre la face intérieure du couvercle (4) en coiffant les susdits orifices d'aspiration et l'injecteur préalablement au dépôt du revêtement ou en écarter le récipient achevé après le dépôt du revêtement.

21. Appareil selon les revendications 16 à 20, caractérisé en ce que les moyens d'excitation à micro-ondes comprennent un guide d'ondes (8) raccordé radialement à une cavité (1) entourant l'enceinte (2), ladite cavité (1) étant pourvue de moyens (11) de court-circuit longitudinal entourant ladite enceinte et le guide d'onde étant pourvu de moyens (10) de court-circuit transversal.

22. Appareil selon l'une quelconque des revendications 18 à 21, caractérisé en ce que l'enceinte (2) présente une dimension transversale voisine de celle du corps de l'ébauche de récipient (18).

5 23. Appareil selon l'une quelconque des revendications 16 à 20, caractérisé en ce que les moyens d'excitation à micro-ondes comprennent une antenne (13) raccordée à un guide d'onde (15) et disposée radialement dans une cavité (1) entourant l'enceinte (2), ladite  
10 cavité (1) étant pourvue de moyens de court-circuit longitudinal (11).

24. Appareil selon l'une quelconque des revendications 16 à 20, caractérisé en ce que les moyens d'excitation à micro-ondes comprennent une antenne (13) raccordée à un guide d'onde (15) et disposée coaxialement  
15 dans une cavité (1) entourant l'enceinte (2), ladite cavité (1) étant pourvue de moyens de court-circuit longitudinal (11).